

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 8 日
Date of Application:

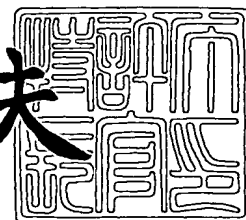
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 2 1 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 2 1 7 5]

出 願 人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 9 月 2 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 9 1 0 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 020460

【提出日】 平成14年 9月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 伊藤 範人

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

 【氏名】 小林 弘典

【特許出願人】

 【識別番号】 000002897

 【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

 【代表者】 北島 義俊

【代理人】

 【識別番号】 100101203

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山下 昭彦

 【電話番号】 03-5524-2323

【選任した代理人】

 【識別番号】 100104499

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 岸本 達人

 【電話番号】 03-5524-2323

【手数料の表示】**【予納台帳番号】** 131924**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0105701**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エレクトロルミネッセント素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面にパターン状に形成された第 1 電極層を有する基材の第 1 電極層が形成された側の表面に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を形成する正孔注入層形成工程と、

基板上に少なくとも光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記正孔注入層が形成された基材および前記光触媒処理層基板を、前記光触媒処理層および前記正孔注入層が向かい合うように、かつ、 $200\mu\text{m}$ 以下の間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、前記正孔注入層が形成された基材における前記第 1 電極層間の前記正孔注入層をパターン状に分解除去する分解除去工程と、

前記基材上に残存するパターン状の正孔注入層上に、発光層を形成する発光層形成工程と、

前記発光層上に第 2 電極層を形成する第 2 電極層形成工程と、
を少なくとも有し、

前記正孔注入層表面の液体に対する接触角が、前記分解除去工程により正孔注入層が除去されて露出した面の液体に対する接触角より小さいことを特徴とするエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 電極層間に撥液性凸部が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 3】 前記撥液性凸部の幅は、前記第 1 電極層間の間隔よりも狭いことを特徴とする請求項 2 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 4】 前記正孔注入層は、カチオン性高分子とアニオン性高分子とからなる交互吸着膜であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 5】 前記交互吸着膜の最表面の膜が、半導体性または絶縁性の高分子からなる膜であることを特徴とする請求項 4 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

セント素子の製造方法。

【請求項 6】 前記光触媒処理層基板が、基板と、前記基板上にパターン状に形成された光触媒処理層とからなることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 7】 前記光触媒処理層基板が、基板と、前記基板上に形成された光触媒処理層と、パターン状に形成された光触媒処理層側遮光部とからなり、前記分解除去工程におけるエネルギー照射が、光触媒処理層基板から行なわれることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 8】 前記光触媒処理層基板は、前記光触媒処理層側遮光部が前記基板上にパターン状に形成され、さらにその上に前記光触媒処理層が形成されたものであることを特徴とする請求項 7 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 9】 前記光触媒処理層基板が、透明な基板上にパターン状に形成された光触媒処理層側遮光部上にプライマー層を介して光触媒処理層が形成されたものであることを特徴とする請求項 8 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 10】 前記光触媒処理層が、光触媒からなる層であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 11】 前記光触媒処理層が、光触媒を真空製膜法により基板上に成膜してなる層であることを特徴とする請求項 10 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 12】 前記光触媒処理層が、光触媒とバインダとを有する層であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 13】 前記光触媒が、前記光触媒が、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、およ

び酸化鉄 (Fe_2O_3) から選択される 1 種または 2 種以上の物質であることを特徴とする請求項 1 から請求項 12 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 14】 前記光触媒が酸化チタン (TiO_2) であることを特徴とする請求項 13 に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 15】 前記分解除去工程で、エネルギーを照射する際に、前記光触媒処理層と、前記正孔注入層との間隔を、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲内とすることを特徴とする請求項 1 から請求項 14 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 16】 前記発光層形成工程が、発光層形成用塗工液をインクジェット法により正孔注入層上に塗布する工程であることを特徴とする請求項 1 から請求項 15 までのいずれかの請求項に記載のエレクトロルミネッセント素子の製造方法。

【請求項 17】 基材と、基材表面にパターン状に形成された第 1 電極層と、前記第 1 電極層上に形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層と、前記正孔注入層上に形成された発光層と、前記発光層上に形成された第 2 電極層とを少なくとも有することを特徴とするエレクトロルミネッセント素子。

【請求項 18】 前記第 1 電極層間に撥液性凸部が形成されていることを特徴とする請求項 17 に記載のエレクトロルミネッセント素子。

【請求項 19】 前記正孔注入層が、カチオン性高分子とアニオン性高分子とからなる交互吸着膜であることを特徴とする請求項 17 または請求項 18 に記載のエレクトロルミネッセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、製造効率が良好なエレクトロルミネッセント（以下、エレクトロルミネッセントを EL 略す場合がある。）素子の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

EL素子は、対向する電極から注入された正孔および電子が発光層内で結合し、そのエネルギーで発光層中の蛍光物質を励起し、蛍光物質に応じた色の発光を行うものであり、自発光の面状表示素子として注目されている。その中でも、有機物質を発光材料として用いた有機薄膜ELディスプレイは、印加電圧が10V弱であっても高輝度な発光が実現するなど発光効率が高く、単純な素子構造で発光が可能で、特定のパターンを発光表示させる広告その他低価格の簡易表示ディスプレイへの応用が期待されている。

【0003】

このような有機EL素子を製造する方法としては、電極や異なる発光色を示す有機EL層を塗り分ける必要があり、低分子材料ではシャドウマスクを介して異なる発光色を有する物質を蒸着する方法、高分子材料ではインクジェット法により塗り分ける方法が主流となっている。

【0004】

例えば、特許文献1に記載されているように、画素間にパターンニング補助層を有する第1電極層上に、酸素プラズマ、およびCF₄プラズマ処理を連続的に行うことにより、電極層上は親水性、パターンニング補助層(有機物)部分は撥水性とし、これにインクジェット装置のノズルから吐出されたインクにより、発光層を形成する方法がある。この場合、上記インクは、パターンニング補助層部分を避け親水性部分である第1電極層上に着弾するため、パターンニング補助層が撥水性を持つことが非常に重要となる。しかしながら、この方法では、発光層を形成する前に正孔注入層を形成する必要がある場合には、パターンニング補助層が撥水性を有するため、正孔注入層もインクジェット法により形成する必要があるため、全面に正孔注入層が形成されるような手法を採る必要がある場合には、パターンニング補助層の撥水性が失われ、発光層をインクジェット法により形成することが困難となる場合がある。

【0005】

また、高分子材料は、低分子材料と比較して製造方法は容易であるものの、発光効率の点では遠くおよばないのが現状である。この原因の一つとしては、低分

子材料では一般的に行われているバンドギャップの異なる材料を積層させ、空間的に注入キャリアを閉じ込めることによる高効率化の手法が高分子材料では取られていないことが挙げられる。これは、高分子材料の場合には溶媒可溶性のため、異なる材料を積層させるためには、各層に使用される溶媒の極性が大きく異なることが必要とされ、材料の選択肢が非常に狭いためである。

【0006】

このような高分子系でのキャリア閉じ込め効果のある構造の製造方法としては、自己組織化による超薄膜形成により絶縁性材料、半導体性材料、導体材料等を交互に積層させることにより、空間的に電子特性を制御しキャリアを閉じ込める構造が有効となる。

【0007】

例えば、特許文献2に記載されているように、正孔注入層を異なる材料を用いて交互吸着法により積層させ空間的に電子特性を制御した構造とし、キャリア閉じ込め効果を発生させ、発光効率が向上するという報告がある。また、電荷の異なる高分子の水溶液に基板を繰り返し浸漬するだけで膜を形成することができるため、材料の選択の範囲も広い。しかしながら、この方法では基板上に選択的に膜形成を行うことができず、基板全面に膜が形成されるため、パターンニング補助層の撥水性が失われ、インクジェット法による発光層の形成が困難となる。

【0008】

加えて、有機発光層をインクジェット法により形成することは依然として有効な手段であるものの、有機EL層を形成する全ての層をインクジェットにより形成することは、スループット低下、歩留り低下を招くといった問題がある。

【0009】

【特許文献1】

特開 2000-323276 号公報

【特許文献2】

特表 2001-516939 号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

このように、正孔注入層のパターニングが困難であり、基板上の全面に形成する必要がある正孔注入層を用いる必要がある場合でも、効率的にEL素子を製造することができるEL素子の製造方法の提供が望まれていた。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明においては、請求項1に記載するように、表面にパターン状に形成された第1電極層を有する基材の第1電極層が形成された側の表面に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を形成する正孔注入層形成工程と、

基板上に少なくとも光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記正孔注入層が形成された基材および上記光触媒処理層基板を、上記光触媒処理層および上記正孔注入層が向かい合うように、かつ、 $200\mu\text{m}$ 以下の間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、上記正孔注入層が形成された基材における上記第1電極層間の上記正孔注入層をパターン状に分解除去する分解除去工程と、

上記基材上に残存するパターン状の正孔注入層上に、発光層を形成する発光層形成工程と、

上記発光層上に第2電極層を形成する第2電極層形成工程と、
を少なくとも有し、

上記正孔注入層表面の液体に対する接触角が、上記分解除去工程により正孔注入層が除去されて露出した面の液体に対する接触角より小さいことを特徴とするEL素子の製造方法を提供する。

【0012】

本発明においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を全面に形成した後、光触媒処理層を介してエネルギーを照射することにより、パターニングするものであり、かつ上記正孔注入層表面の方が、この正孔注入層が除去されて露出した面と比較して濡れ性が良好であることから、上記正孔注入層上のみに例えばインクジェット法等により発光層形成用塗工液を塗布することが可能となり、比較的容易に正孔注入層およびその上に形成される

発光層のパターニングが可能となる。

【0013】

上記請求項1に記載された発明においては、請求項2に記載するように、上記第1電極層間に撥液性凸部が形成されていることが好ましい。このように第1電極層間に撥液性凸部を有することにより、上記正孔注入層が除去された部分が撥液性凸部となり、その後のインクジェット法等を用いた発光層の形成が容易となるからである。

【0014】

上記請求項2に記載された発明においては、請求項3に記載するように、上記撥液性凸部の幅は、上記第1電極層間の間隔よりも狭いことが好ましい。第1電極層が露出することによる短絡を防止するためである。

【0015】

上記請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項4に記載するように、上記正孔注入層は、カチオン性高分子とアニオン性高分子とからなる交互吸着膜であることが好ましい。このような交互吸着膜を正孔注入層として用いることにより、発光層の発光効率を向上させることができるからである。

【0016】

上記請求項4に記載された発明においては、請求項5に記載するように、上記交互吸着膜の最表面の膜が、半導体性または絶縁性の高分子からなる膜であることが好ましい。これにより、発光効率が向上するからである。

【0017】

上記請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項6に記載するように、上記光触媒処理層基板が、基板と、上記基板上にパターン状に形成された光触媒処理層とからなることが好ましい。このように、光触媒処理層をパターン状に形成することにより、フォトリソを用いることなく正孔注入層をパターン状に分解除去することが可能となるからである。また、光触媒処理層に対応する面のみ分解除去するものであるもので、照射するエネルギーは特に平行なエネルギーに限られるものではなく、また、エネルギーの照射

方向も特に限定されるものではないことから、エネルギー源の種類および配置の自由度が大幅に増加するという利点を有するからである。

【0018】

上記請求項1から請求項5までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項7に記載するように、上記光触媒処理層基板が、基板と、上記基板上に形成された光触媒処理層と、パターン状に形成された光触媒処理層側遮光部とからなり、上記分解除去工程におけるエネルギー照射が、光触媒処理層基板から行なわれることが好ましい。このように光触媒処理層基板に光触媒処理層側遮光部を有することにより、エネルギー照射に際してフォトマスク等を用いる必要がないことから、フォトマスクとの位置合わせ等が不要となり、工程を簡略化することが可能となるからである。

【0019】

上記請求項7に記載された発明においては、請求項8に記載するように、上記光触媒処理層基板は、上記光触媒処理層側遮光部が上記基板上にパターン状に形成され、さらにその上に上記光触媒処理層が形成されたものであることが好ましく、特に、請求項9に記載するように、上記光触媒処理層基板が、透明な基板上にパターン状に形成された光触媒処理層側遮光部上にプライマー層を介して光触媒処理層が形成されたものであることが好ましい。光触媒処理層側遮光部形成に際して生じる不純物が光触媒に悪影響を及ぼすことを防止することができるからである。

【0020】

上記請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項10に記載するように、上記光触媒処理層が、光触媒からなる層であることが好ましい。光触媒処理層が光触媒のみからなる層であれば、正孔注入層を分解除去する効率を向上させることが可能であり、効率的にEL素子を製造することができるからである。

【0021】

上記請求項10に記載された発明においては、請求項11に記載するように、上記光触媒処理層が、光触媒を真空製膜法により基板上に成膜してなる層である

ことが好ましい。このように真空製膜法により光触媒処理層を形成することにより、表面の凹凸が少なく均一な膜厚の均質な光触媒処理層とすることが可能であり、正孔注入層をパターン状に分解除去することが均一にかつ高効率で行うことができるからである。

【0022】

上記請求項1から請求項9までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項12に記載するように、上記光触媒処理層が、光触媒とバインダとを有する層であってもよい。このようにバインダを用いることにより、比較的容易に光触媒処理層を形成することが可能となるからである。

【0023】

上記請求項1から請求項12までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項13に記載するように、上記光触媒が、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、および酸化鉄 (Fe_2O_3) から選択される1種または2種以上の物質であることが好ましく、中でも請求項14に記載するように、上記光触媒が酸化チタン (TiO_2) であることが特に好ましい。これは、二酸化チタンのバンドギャップエネルギーが高いため光触媒として有効であり、かつ化学的にも安定で毒性もなく、入手も容易だからである。

【0024】

上記請求項1から請求項14までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項15に記載するように、上記分解除去工程で、エネルギーを照射する際に、上記光触媒処理層と、上記正孔注入層との間隔を、 $0.2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内とすることが好ましい。光触媒処理層と正孔注入層との間隔が、 $0.2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内であるので、短時間のエネルギー照射により正孔注入層をパターン状に分解除去することができるからである。

【0025】

上記請求項1から請求項15までのいずれかの請求項に記載された発明においては、請求項16に記載するように、上記発光層形成工程が、発光層形成用塗工液

をインクジェット法により正孔注入層上に塗布する工程であることが好ましい。インクジェット法により塗布することにより、精度良く、かつ高効率で発光層を形成することができるからである。

【0026】

本発明はまた、請求項17に記載するように、基材と、基材表面にパターン状に形成された第1電極層と、上記第1電極層上に形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層と、上記正孔注入層上に形成された発光層と、上記発光層上に形成された第2電極層とを少なくとも有することを特徴とするEL素子を提供する。このように、本発明のEL素子は、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を用いたものであるので、光触媒を介してエネルギーを照射することにより、容易に正孔注入層をパターンニングすることが可能となる。したがって、従来使用することが困難であった交互吸着膜等も正孔注入層として用いることが可能となり、発光効率の良好なEL素子とすることができる。

【0027】

上記請求項17に記載された発明においては、請求項18に記載するように、上記第1電極層間に撥液性凸部が形成されていることが好ましい。第1電極層間に撥液性凸部を有することにより、発光層のパターンニングが容易であり、より高精細なEL素子とすることができるからである。

【0028】

上記請求項17または請求項18に記載する発明においては、請求項19に記載するように、上記正孔注入層が、カチオン性高分子とアニオン性高分子とからなる交互吸着膜であることが好ましい。発光効率を向上させることができるからである。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のEL素子の製造方法およびEL素子について、それぞれ説明する。

【0030】

I. EL素子の製造方法

本発明のEL素子の製造方法は、表面にパターン状に形成された第1電極層を有する基材の第1電極層が形成された側の表面に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を形成する正孔注入層形成工程と、

基板上に少なくとも光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、前記正孔注入層が形成された基材および前記光触媒処理層基板を、前記光触媒処理層および前記正孔注入層が向かい合うように、かつ、 $200\mu\text{m}$ 以下の間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、前記正孔注入層が形成された基材における前記第1電極層間の前記正孔注入層をパターン状に分解除去する分解除去工程と、

前記基材上に残存するパターン状の正孔注入層上に、発光層を形成する発光層形成工程と、

前記発光層上に第2電極層を形成する第2電極層形成工程と、
を少なくとも有し、

前記正孔注入層表面の液体に対する接触角が、前記分解除去工程により正孔注入層が除去されて露出した面の液体に対する接触角より小さいことを特徴とするものである。

【0031】

本発明は、中でも、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層が設けられている点、および前記正孔注入層表面の液体に対する接触角が、前記分解除去工程により正孔注入層が除去されて露出した面の液体に対する接触角より小さい点に大きな特徴を有するものである。

【0032】

このようにエネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層が設けられているので、基材表面の全面にわたって正孔注入層を形成した場合でも、光触媒処理層を介してエネルギー照射を行うことにより、容易に正孔注入層のパターニングを行なうことができる。したがって、従来フォトリジスト等を用いて行うパターニングが困難であった材料を正孔注入層に用いた場合であっても、比較的容易にパターニングを行うことが可能となる。

【0033】

また、正孔注入層表面の方が分解除去されて露出した部分よりも濡れ性が良好であることから、その後の工程において例えばインクジェット法等を用いて発光層を形成する際に、高精細にインクを塗布することが可能となり、歩留りの良好でかつ高精細なEL素子を製造することができる。

【0034】

このような、本発明のEL素子の製造方法について、図面を用いて具体的に説明する。

【0035】

図1は、本発明のEL素子の製造方法の一例を示すものである。まず、図1（A）に示すように、第1電極層1がパターン状に形成された基材2の上記第1電極層1間には、絶縁層3が形成されており、この絶縁層3上には撥液性凸部4が形成されている。上記絶縁層3は、上記第1電極層1の端部を覆うように形成されている。また、上記撥液性凸部4は、撥液性を有さない感光性樹脂中に撥液性を有する材料を混合したものを基材表面全面にわたり湿式法により形成し、撥液性凸部の幅を上記透明電極層1間の幅よりも狭くなるようにフォトグラフィ法によりパターンニングして形成される。このように、撥液性凸部4の幅を透明電極層1間の幅よりも狭くするのは、第1電極層1間の幅と撥液性凸部4の幅とを同一幅としてしまうと、後述する正孔注入層除去工程後において、正孔注入層の幅が第1電極層間の幅より小さくなる可能性が生じ、第1電極層が露出して電極間でのリークが発生する可能性があるからである。

【0036】

このような撥液性凸部4が形成された基板上に、必要に応じてシランカップリング処理が行われ、その後交互吸着法により正孔注入層5が形成される。この正孔注入層5は、基材2の表面を、アニオン性高分子電解質水溶液に浸漬し、次いでカチオン性高分子電解質水溶液に浸漬する工程を所定の回数繰り返すことにより、成膜される（図1（B））。

【0037】

次いで、図1（C）に示すように、基板6上に光触媒処理層7が形成された光

触媒処理層 8 とフォトマスク 9 とを介して紫外線 10 を照射する。この際、フォトマスクの開口部は、撥液性凸部 4 が存在する領域に紫外線 10 が照射されるように形成されている。これにより、図 1 (D) に示すように、撥液性凸部 4 の周囲の正孔注入層 5 のみが光触媒処理層 7 中の光触媒の作用により分解除去され、撥液性凸部 4 が露出するようになる。

【0038】

そして、図 1 (E) に示すように、正孔注入層 5 が残存する第 1 電極層 1 上にインクジェット装置 11 を用いて発光層形成用塗工液 12 を塗布し、硬化または乾燥させることにより、正孔注入層 5 上に発光層 13 を形成する。

【0039】

そして、この上に第 2 電極層やガスバリア層等を形成することにより、EL 素子が形成されるのである。

【0040】

以下、このような本発明の EL 素子の製造方法について、各工程毎に詳細に説明する。

【0041】

A. 正孔注入層形成工程

まず、本発明における正孔注入層形成工程について説明する。本発明における正孔注入層形成工程は、表面にパターン状に形成された第 1 電極層を有する基材の第 1 電極層が形成された側の表面に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を形成する工程であり、例えば、図 1 (A) に示すように、パターン状に形成された第 1 電極層 1 と、当該第 1 電極層 1 の端部を覆うように形成された絶縁層 3 と、当該絶縁層 3 上に形成された撥液性凸部 4 とを有する基材 2 上に、図 1 (B) に示すように、正孔注入層 5 を成膜する工程である。

【0042】

本発明における正孔注入層は、後述する分解除去工程により分解除去された際に、露出する面、例えば、撥液性凸部または絶縁層等よりも濡れ性が良好であることから、その後の発光層形成工程において、例えばインクジェット法等を用い

ることにより容易に正孔注入層上に発光層をパターン状に形成することが可能となるのである。

【0043】

以下、本工程により成膜される正孔注入層および本工程を構成する他の層について説明する。

【0044】

(1) 正孔注入層

まず、正孔注入層について説明する。本発明における正孔注入層は、エネルギー照射された際に光触媒処理層中の光触媒の作用により、エネルギー照射された部分が分解除去される層であり、かつ、正孔注入層の液体に対する接触角が分解除去された際に、露出する層が有する液体に対する接触角よりも小さい濡れ性を呈する層である。

【0045】

このような正孔注入層は、エネルギー照射した部分が光触媒の作用により分解除去されることから、現像工程や洗浄工程を行うことなく正孔注入層のある部分と無い部分からなるパターンを形成することができる。

【0046】

なお、この正孔注入層は、エネルギー照射による光触媒の作用により酸化分解され、気化等されることから、現像・洗浄工程等の特別な後処理なしに除去されるものであるが、正孔注入層の材質によっては、洗浄工程等を行ってもよい。

【0047】

また、本発明においては、パターン状に形成された正孔注入層を用い、正孔注入層と当該正孔注入層が分解除去され露出している層との濡れ性の差を利用して、正孔注入層上に発光層をパターンニングすることから、正孔注入層の液体に対する接触角は、当該正孔注入層が分解除去されて露出する層、例えば絶縁層または撥液性凸部等が有する液体に対する接触角よりも小さくなるように構成されている。これにより、発光層は正孔注入層上に精度良くパターン状に形成され、また正孔注入層の機能により第1電極層から安定に正孔を注入輸送され、発光効率に優れたEL素子を得ることができるのである。

【0048】

さらに、正孔注入層が有する濡れ性としては、正孔注入層が分解除去され露出している層（例えば、撥液性凸部または絶縁層が設けられている場合には撥液性凸部または絶縁層、撥液性凸部および絶縁層が設けられていない場合には基板等）の液体に対する接触角よりも、正孔注入層表面における液体に対する接触角の方が小さければ特に限定はされない。これにより、発光層を形成する発光層形成用塗工液が、基材、絶縁層または撥液性凸部等上に付着することが少なく、正孔注入層上に良好に付着させることができるからである。

【0049】

具体的には、塗布される発光層形成用塗工液が有する表面張力と同等の表面張力の液体に対する正孔注入層の接触角が、当該正孔注入層が分解除去され露出している層、例えば、撥液性凸部、絶縁層または基板等のそれよりも、 1° 以上、特に 5° 以上、中でも 10° 以上小さいことが好ましい。

【0050】

このような場合、正孔注入層表面に要求される親液性としては、塗布される発光層形成用塗工液が有する表面張力と同等の表面張力の液体に対する接触角が、 30° 以下、好ましくは 20° 以下、特に好ましくは、 10° 以下となるような層であることが好ましい。

【0051】

なお、ここでいう液体との接触角は、種々の表面張力を有する液体との接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z型）を用いて測定（マイクロシリンジから液滴を滴下して30秒後）し、その結果から、もしくはその結果をグラフにして得たものである。また、この測定に際して、種々の表面張力を有する液体としては、純正化学株式会社製のぬれ指数標準液を用いた。

【0052】

また、本発明における正孔注入層の膜厚としては、後述する正孔注入層の分解除去工程において、照射されるエネルギーに伴う光触媒の作用により分解除去することが可能な膜厚であれば特に限定されない。具体的には、 $0.001\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $0.01 \sim 0.1\mu\text{m}$ の範囲内で

ある。

【0053】

また、本発明における正孔注入層を形成する材料としては、正孔注入層が発光層内へ安定に正孔を注入し輸送する役割を担うことから、正孔の注入輸送性を有する材料であり、かつエネルギーを照射する際に、正孔注入層と所定の間隙において配置される光触媒処理層中に含有される光触媒の作用により分解除去される材料であれば特に限定はされない。

【0054】

このような正孔注入層の成膜方法としては、基板全面に正孔注入層を成膜するような方法であれば特に限定はされない。具体的には、スピンドーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スプレーコート法等の塗布方法、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロケット膜、および交互吸着膜等の成膜方法等を挙げることができる。その中でも、薄膜としての信頼性が高く、比較的強度の高い薄膜を形成することができることから、自己組織化単分子膜、ラングミュアーブロケット膜、および交互吸着膜等の成膜方法であることが好ましい。特にその中でも、交互吸着膜による成膜方法であることが最も好ましい。交互吸着膜による成膜方法は、異なる材料を積層させ空間的に電子特性を制御した構造となることから、キャリア閉じ込め効果を発生させ、発光効率を向上させることができるからである。

【0055】

ここで、本発明に用いられる交互吸着膜、自己組織化単分子膜およびラングミュアーブロケット膜について具体的に説明する。

【0056】

① 交互吸着膜

交互吸着膜(Layer-by-Layer Self-Assembled Film)は、一般的には、最低2個の正または負の電荷を有する官能基を有する材料を逐次的に基材上に吸着・結合させて積層することにより形成される膜である。多数の官能基を有する材料の方が膜の強度や耐久性が増すなど利点が多いので、最近ではイオン性高分子(高分

子電解質)を材料として用いることが多い。また、タンパク質や金属や酸化物などの表面電荷を有する粒子、いわゆる“コロイド粒子”も膜形成物質として多用される。さらに最近では、水素結合、配位結合、疎水性相互作用などのイオン結合よりも弱い相互作用を積極的に利用した膜も報告されている。比較的最近の交互吸着膜の事例については、静電的相互作用を駆動力にした材料系に少々偏っているがPaula T. Hammondによる総説“Recent Explorations in Electrostatic Multilayer Thin Film Assembly” Current Opinion in Colloid & Interface Science, 4, 430-442 (2000)に詳しい。

【0057】

その中でも、本発明においては、カチオン性高分子とアニオン性高分子とからなる交互吸着膜であることが好ましい。このようなカチオン性高分子およびアニオン性高分子としては、交互吸着法により積層することが可能なものであれば特に限定はされない。具体的にカチオン性高分子としては、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリヘキサジアミン、ポリ-p-キシリレン-テトラヒドロチオフェニウム等を挙げることができる。一方、アニオン性高分子としては、ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルフォネートの複合体(PEDOT/PSS)、スルホン化したポリアニリン、ポリスチレンスルホン酸、ポリメタクリル酸等を挙げることができる。

【0058】

さらに、本発明においては、上述した材料が積層されてなる正孔注入層において、その最上層、すなわち発光層と直接接触する部分に当たる正孔注入層の膜が、半導体性または絶縁性の高分子からなる膜であることが好ましい。EL素子として用いた場合、陰極側から注入された電子が、最上層の半導体性または絶縁性の高分子の膜によりブロックされ、発光層内に蓄積されるため、この電子と陽極側から注入された正孔とが効率的に結合し、発光効率を向上させることができるからである。

【0059】

交互吸着膜は、最も単純なプロセスを例として説明すれば、正(負)電荷を有する材料の吸着-洗浄-負(正)電荷を有する材料の吸着-洗浄のサイクルを所

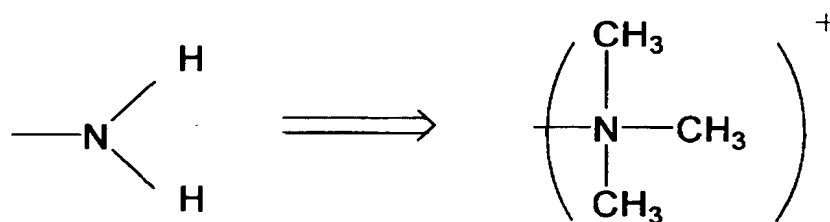
定の回数繰り返す交互吸着法により積層される膜である。後述するラングミュアープロジェクト膜のように展開－凝縮－移し取りの操作は全く必要ない。また、交互吸着膜は後述するラングミュアープロジェクト膜のような２次元的な高配向性・高秩序性は一般に有さない。しかし、この交互吸着法は、欠陥のない緻密な膜を容易に形成できること、微細な凹凸面やチューブ内面や球面などにも均一に成膜できることなど、従来の成膜法にない利点を数多く有している。

【0060】

このような交互吸着法により基材全面に上述したカチオン性高分子およびアニオン性高分子を積層させて正孔注入層を成膜するためには、予め、交互吸着法により正孔注入層を積層する前の基材表面をプラスまたはマイナスに帯電させる表面処理すなわちシランカップリング処理を行う。このようなシランカップリング処理としては、例えば、基材全面に末端がアミノ基（ NH_2 ）で置換されたカップリング層を形成し、その後、末端アミノ基をプラスの電荷を持つようにアミノ基の置換を行う。この際の反応を下記化学式に示す。

【0061】

【化1】



【0062】

このような反応により基材表面がプラスに帯電したカップリング層とする処理をシランカップリング処理の一例として挙げるができる。

【0063】

このようなシランカップリング処理に用いられるシランカップリング材料としては、末端基がアミノ基（ ---NH_2 ）またはチオール基（ ---SH ）であれば特に限定はされない。本発明においては、市販されているシランカップリング材を用

いることが可能である。例えば、末端アミノ基として3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランを挙げることができ、末端チオール基として3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0064】

② 自己組織化単分子膜

自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer)の公式な定義の存在を発明者らは知らないが、一般的に自己組織化膜として認識されているものの解説文としては、例えばAbraham Ulmanによる総説“Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers”, Chemical Review, 96, 1533-1554 (1996)が優れている。本総説を参考にすれば、自己組織化単分子膜とは、適当な分子が適当な基材表面に吸着・結合（自己組織化）した結果生じた単分子層のことと言える。自己組織化膜形成能のある材料としては、例えば、脂肪酸などの界面活性剤分子、アルキルトリクロシラン類やアルキルアルコキシド類などの有機ケイ素分子、アルカンチオール類などの有機イオウ分子、アルキルフォスフェート類などの有機リン酸分子などが挙げられる。分子構造の一般的な共通性は、比較的長いアルキル鎖を有し、片方の分子末端に基材表面と相互作用する官能基が存在することである。アルキル鎖の部分は分子同士が2次元的にパッキングする際の分子間力の源である。もっとも、ここに示した例は最も単純な構造であり、分子のもう一方の末端にアミノ基やカルボキシル基などの官能基を有するもの、アルキレン鎖の部分がオキシエチレン鎖のもの、フルオロカーボン鎖のもの、これらが複合したタイプの鎖のものなど様々な分子から成る自己組織化単分子膜が報告されている。また、複数の分子種から成る複合タイプの自己組織化単分子膜もある。また、最近では、デンドリマーに代表されるような粒子状で複数の官能基（官能基が一つの場合もある）を有する高分子や直鎖状（分岐構造のある場合もある）の高分子が一層基材表面に形成されたもの（後者はポリマーブラシと総称される）も自己組織化単分子膜と考えられる場合もあるようである。本発明は、これらも自己組織化単分子膜に含める。

【0065】

③ ラングミュアープロジェクト膜

本発明に用いられるおけるラングミュアープロジェクト膜(Langmuir-Blodgett Film)は、基材上に形成されてしまえば形態上は上述した自己組織化単分子膜との大きな相違はない。ラングミュアープロジェクト膜の特徴はその形成方法とそれに起因する高度な2次元分子パッキング性(高配向性、高秩序性)にあると言える。すなわち、一般にラングミュアープロジェクト膜形成分子は気液界面上にまず展開され、その展開膜がトラフによって凝縮されて高度にパッキングした凝縮膜に変化する。実際は、これを適当な基材に移しとって用いる。ここに概略を示した手法により単分子膜から任意の分子層の多層膜まで形成することが可能である。また、低分子のみならず、高分子、コロイド粒子なども膜材料とすることができる。様々な材料を適用した最近の事例に関しては宮下徳治らの総説“ソフト系ナノデバイス創製のナノテクノロジーへの展望” 高分子 50巻 9月号 644-647 (2001)に詳しく述べられている。

【0066】

(2) 撥液性凸部

本発明においては、上述した正孔注入層が成膜される以前に、基材上の第1電極層間に撥液性凸部を設けることが好ましい。撥液性凸部を設けることにより、第1電極層上に形成される正孔注入層と、明確な濡れ性の差が形成され、また、後述する発光層形成工程の際に、発光層形成用塗工液が隣合う画素間で混合することを阻止する隔壁としての機能を有するため、発光層の形成が容易となるからである。

【0067】

このような撥液性凸部としては、少なくとも撥液性凸部表面が撥液性を保持し、発光層を形成する発光層形成用塗工液に対して充分撥液性を発現するものであれば特に限定はされない。このような本発明における撥液性凸部について、以下、詳細に説明する。

【0068】

① 撥液性凸部表面の撥液性について

本発明における撥液性凸部において、塗布される発光層形成用塗工液が有する

表面張力と同等の表面張力の液体に対する撥液性凸部の接触角が、正孔注入層のそれよりも、 1° 以上、特に 5° 以上、中でも 10° 以上大きいことが好ましい。

【0069】

このような場合、撥液性凸部表面に要求される撥液性としては、塗布される発光層形成用塗工液が有する表面張力と同等の表面張力の液体に対する接触角が、 30° 以上、好ましくは、 40° 以上、特に好ましくは、 50° 以上の濡れ性を示すことが好ましい。

【0070】

なお、ここでいう液体との接触角は、上述した正孔注入層の項目の中に記載したものと同様であるためここでの説明は省略する。

【0071】

上述した範囲内の撥液性を撥液性凸部に付与する方法としては、撥液性を保持する材料により撥液性凸部を形成する場合と、撥液性凸部を汎用の樹脂で形成した後、表面処理を施して撥液性とする場合とがある。以下、各方法に分けて説明する。

【0072】

a. 撥液性凸部を撥液性を有する材料で形成する方法

撥液性凸部を形成する材料としては、樹脂材料自体を選択することにより撥液性凸部表面に撥液性を付与する場合と、樹脂材料に添加剤を付与して撥液性を付与する場合とがある。

【0073】

まず、樹脂材料自体が撥液性を有する材料としては、フッ素系のポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、シリコン系樹脂等を挙げることができる。

【0074】

本発明においては、上述したような材料のみで撥液性凸部を形成して撥液性を付与するようにしてもよいし、他の汎用の材料とブレンドして用いるようにしてもよい。この場合のブレンドの比率は、混合後の樹脂材料が、上述した濡れ性の条件を満たすように適宜調整して用いられるものである。添加剤としてモディバ

ーF200（日本油脂製）を用いた場合、混合する樹脂に対して1wt%から樹脂が発現するが、10wt%添加することが好ましい。

【0075】

また、樹脂材料に添加することにより、その樹脂材料により形成される撥液性凸部表面の撥液性を向上させる添加剤としては、正孔注入層および発光層等に対して悪影響を及ぼさない材料であれば特に限定されるものではないが、具体的にはフッ素系樹脂、シリコン系樹脂、パーフルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレートを主成分とする共重合オリゴマー等を挙げることができ、中でもパーフルオロアルキル基含有アクリレートまたはメタクリレートを主成分とする共重合オリゴマーを用いることが好ましい。また市販品としては、サーフロン（ランダム型オリゴマー；セイミケミカル社製）、アロンG（グラフト型オリゴマー；東亜合成化学社製）、モディバーF（ブロック型オリゴマー；日本油脂社製）等を挙げることができる。

【0076】

このような添加剤の樹脂材料に対する添加量としては、添加剤の種類および樹脂の種類によっても大きく異なるものであるが、用いる樹脂材料の固形分に対して、0.001wt%～10wt%の範囲内であることが好ましく、その中でも、0.01wt%～5wt%の範囲内であることが好ましい。

【0077】

本発明においては、上記樹脂材料自体が撥液性を有する材料で形成した場合であっても、必要がある場合はさらに上述した撥液性を付与する添加剤を加えるようにしてもよい。

【0078】

このような材料により形成される撥液性凸部においては、後述する分解除去工程において、エネルギーを照射された際、その表面の撥液性が失われる可能性がある。しかしながら、このような場合、加熱処理を行うことにより内部に含有される撥液性の材料が表面に移行し、撥液性を復活させることが可能である。このような加熱処理温度としては、50℃～250℃の範囲内であることが好ましく、その中でも、80℃～200℃の範囲内であることが好ましい。

【0079】

b. 表面処理により撥液性を付与する場合

撥液性凸部表面を撥液性とするための処理方法としては、特に限定されるものではなく、例えば表面をシリコン化合物や含フッ素化合物等の撥液処理剤でパターン状に処理する等の方法であってもよい。

【0080】

また、本発明においては、フルオロカーボンガスのプラズマを用いた表面処理を用いることも可能である。

【0081】

このフルオロカーボンガスのプラズマを用いた表面処理は、有機物の部分を選択的に撥液性処理を行なうことが可能である。これは、フルオロカーボンガスのプラズマを用いた場合は、有機物としか化学反応しないため選択的に有機物の部分のみが処理されるからである。したがって、撥液性凸部を有機物から形成する場合においては、マスクを介して表面処理を行うことにより、所望の範囲のみを撥液性とすることが可能である。

【0082】

このフルオロカーボンガスのプラズマを用いた処理とは、チャンバー内に基板を入れ、真空にした後に CF_4 を導入して（流量：50 sccm）内圧を一定に保ち（150 mTorr）、RFパワーを150Wとし、5分間ほどプラズマ処理を行った。なお、用いるドライエッチング装置としては、例えば、DEA-506T(A NELVA社製)等を挙げることができる。

【0083】

本発明においては、この際用いるフルオロカーボンガスとしては、 CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 $\text{c-C}_4\text{F}_8$ 、 CCl_2F_2 、 CClF_3 、 $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ 、 C_2ClF_5 、 CBrF_3 、 CHF_3 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$ 、 CH_3CHF_2 、 NF_3 、 SF_6 等を用いることが可能であり、中でも、 CF_4 ガスが好適に用いられる。

【0084】

また、フルオロカーボンガスのプラズマを用いた表面処理を行なうに際して、

予め酸素ガスのプラズマを用いた表面処理を施すことが好ましい。このように酸素ガスのプラズマを用いた表面処理を施して基材表面を親液性としておき、その後フルオロカーボンガスのプラズマをマスクを介して撥液性凸部表面に表面処理を施すことにより濡れ性の差を大きくすることが可能となり、撥液性凸部表面への発光層形成用塗工液の付着をより効果的に防止することができるからである。

【0085】

このような場合の撥液性凸部を形成する材料としては、従来より用いられてきた樹脂材料を用いることが可能である。このような樹脂材料としては、絶縁性の材料であれば特に制限されるものではないが、例えばノボラック系樹脂、ポリイミド等を挙げることができる。

【0086】

② 撥液性凸部の形成方法について

本発明に用いられる撥液性凸部の形成方法は、例えば、基材上に撥液性凸部材料層を成膜し、その上にフォトリソグラフィ法によって所望の撥液性凸部の形状とすることができるようなフォトレジストマスクを形成し、ドライエッチング法またはウェットエッチング法により、撥液性凸部を形成するものである。

【0087】

このような形成方法により形成された撥液性凸部としては、撥液性凸部の幅を、第1電極層間の間隔よりも狭くすることが好ましい。例えば、撥液性凸部の幅を第1電極層間の間隔と同一とすると、後述する分解除去工程により正孔注入層をパターン状に形成した際に、正孔注入層の幅は、第1電極層の幅よりも僅かに狭く形成される場合がある。すなわち、第1電極層の端部が露出しているため、第1電極層と第2電極層が導通し、短絡等の不都合が生じさせる要因となる。そこで、本発明においては、撥液性凸部の幅を第1電極層間の間隔よりも狭く形成することにより、パターン状に形成された正孔注入層の幅が第1電極層よりも狭くパターニングされることがなく、上述した不都合を解消するものである。

【0088】

さらに、このような撥液性凸部の膜厚としては、後述する発光層形成工程の際に、発光層形成用塗工液が隣合う画素間で混合することを阻止する隔壁としての

機能を発揮することが可能な膜厚であれば特に限定はされない。具体的には、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、その中でも、 $1.0\mu\text{m}\sim 10.0\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0089】

(3) 第1電極層

本発明においては、上述した正孔注入層は、第1電極層上にパターン状に形成される。この第1電極層を形成する材料としては、導電性を有する材料であれば特に限定はされない。このような材料としては、例えば、図1(F)に示すEL素子において図の下方から光を取り出す場合や、後述する分解除去工程において、エネルギーを図1(C)の下方から照射する場合には、透明性を有することが好ましいことから、 In-Zn-O (IZO)、 In-Sn-O (ITO)、 ZnO-Al 、 Zn-Sn-O 等により透明電極とすることが好ましい。一方、図1(F)に示すEL素子において、図の上方から光を取り出す場合には、特に透明性は要求されないことから、金属からなる電極を用いることも可能である。具体的には、Au、Ta、W、Pt、Ni、Pd、CrやAl合金、Ni合金、Cr合金等を挙げることができる。

【0090】

(4) 基材

本発明においては、EL素子を基材上に形成するが、このような基板としては、例えば、図1(F)に示すEL素子において、下方から光を取り出す場合や、後述する分解除去工程の際に、エネルギーを図1(C)の下方から照射する場合には透明であることが好ましい。具体的には、石英、ガラス等を挙げることができる。また、図1(F)に示すEL素子において、上方から光を取り出す場合には、特に透明性が要求されることはないため、上記材料の他にも、アルミニウム、その合金等の金属、プラスチック、織物、不織布等を挙げることができる。

【0091】

(5) 絶縁層

本発明においては、基材上に形成されている第一電極層の端部を覆い、発光に不要な部分での短絡を防ぐために、絶縁層を発光部分が開口となるように予め設

けておいてもよい。このようにすることにより、素子の短絡等による欠陥を低減し、長寿命で安定発光する素子が得られる。

【0092】

このような絶縁層は、通常知られている通り、例えば、UV硬化性の樹脂材料等を用いてパターン形成することができる。具体的には、ノボラック系樹脂、ポリイミド等を挙げることができる。

【0093】

B. 分解除去工程

本発明における分解除去工程とは、基板上に光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記光触媒処理層および上記正孔注入層を $200\mu\text{m}$ 以下の間隙をおいて配置した後、上記正孔注入層の分解除去される領域にエネルギーが照射されるように、所定の方向からエネルギーをパターン照射し、上記正孔注入層をパターン状に形成する工程である。

【0094】

なお、本工程におけるエネルギー照射により、撥液性凸部が撥液性を失う場合があるが、本工程の後に、上述したように、撥液性凸部に加熱処理を施すことにより、撥液性を復活させることが可能である。このような加熱処理については、上述した「撥液性凸部」の項目において説明したことと同様なのでここでの説明は省略する。

【0095】

以下、このような本工程に用いられる光触媒処理層基板等について説明する。

【0096】

(1) 光触媒処理層基板

本発明においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される正孔注入層をパターンニングする際、正孔注入層に光触媒の作用を及ぼすために、光触媒を含有する光触媒処理層が成膜されている光触媒処理層基板を用いる。このような光触媒処理層基板を正孔注入層に所定の間隙を有して配置し、エネルギーをパターン状に照射することにより正孔注入層をパターンニングすることができるのである。

【0097】

このような光触媒処理層基板は、少なくとも光触媒処理層と基板とを有するものであり、通常は基板上に所定の方法で形成された薄膜状の光触媒処理層が形成されてなるものである。また、この光触媒処理層基板には、パターン状に形成された遮光部が形成されたものも用いることができる。

【0098】

① 光触媒処理層

本発明に用いられる光触媒処理層は、光触媒処理層中の光触媒が、対象とする正孔注入層を分解除去させるような構成であれば、特に限定されるものではなく、光触媒とバインダとから構成されているものであってもよいし、光触媒単体で成膜されたものであってもよい。また、その表面の濡れ性は特に親液性であっても撥液性であってもよい。

【0099】

本発明において用いられる光触媒処理層は、例えば上記図1 (C) 等に応示するように、基板6上に全面に形成されたものであってもよいが、例えば図3に示するように、基板6上に光触媒処理層7がパターン状に形成されたものであってもよい。

【0100】

このように光触媒処理層をパターン状に形成することにより、光触媒処理層を正孔注入層と所定の間隙において配置させてエネルギーを照射する際に、フォトマスク等を用いるパターン照射をする必要がなく、全面に照射することにより、正孔注入層を分解除去することができるのである。

【0101】

この光触媒処理層のパターニング方法は、特に限定されるものではないが、例えばフォトリソグラフィ法等により行うことが可能である。

【0102】

また、実際に光触媒処理層に面する正孔注入層のみ分解除去されるものであるので、エネルギーの照射方向は上記光触媒処理層と正孔注入層とが面する部分にエネルギーが照射されるものであれば、いかなる方向から照射されてもよく、さ

らには、照射されるエネルギーも特に平行光等の平行なものに限定されないという利点を有するものとなる。

【0103】

このように光触媒処理層における、後述するような二酸化チタンに代表される光触媒の作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、あるいは、酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられている。本発明においては、このキャリアが光触媒処理層近傍に配置される正孔注入層中の化合物に作用を及ぼすものであると思われる。

【0104】

本発明で使用する光触媒としては、光半導体として知られる例えば二酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、および酸化鉄 (Fe_2O_3) を挙げることができ、これらから選択して1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0105】

本発明においては、特に二酸化チタンが、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手も容易であることから好適に使用される。二酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型があり本発明ではいずれも使用することができるが、アナターゼ型の二酸化チタンが好ましい。アナターゼ型二酸化チタンは励起波長が380 nm以下にある。

【0106】

このようなアナターゼ型二酸化チタンとしては、例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）製STS-02（平均粒径7 nm）、石原産業（株）製ST-K01）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学（株）製TA-15（平均粒径12 nm））等を挙げることができる。

【0107】

光触媒の粒径は小さいほど光触媒反応が効果的に起こるので好ましく、平均粒径か50 nm以下が好ましく、20 nm以下の光触媒を使用するのが特に好まし

い。

【0108】

本発明における光触媒処理層は、上述したように光触媒単独で形成されたものであってもよく、またバインダと混合して形成されたものであってもよい。

【0109】

光触媒のみからなる光触媒処理層の場合は、正孔注入層の分解除去に対する効率が向上し、処理時間の短縮化等のコスト面で有利である。一方、光触媒とバインダとからなる光触媒処理層の場合は、光触媒処理層の形成が容易であるという利点を有する。

【0110】

光触媒のみからなる光触媒処理層の形成方法としては、例えば、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法等の真空成膜法を用いる方法を挙げることができる。真空成膜法により光触媒処理層を形成することにより、均一な膜でかつ光触媒のみを含有する光触媒処理層とすることが可能であり、バインダを用いる場合と比較して効率的に正孔注入層を分解除去することが可能となる。

【0111】

また、光触媒のみからなる光触媒処理層の形成方法としては、例えば光触媒が二酸化チタンの場合は、基板上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる方法等が挙げられる。ここで用いられる無定形チタニアとしては、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩の加水分解、脱水縮合、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解、脱水縮合によって得ることができる。次いで、400℃～500℃における焼成によってアナターゼ型チタニアに変性し、600℃～700℃の焼成によってルチル型チタニアに変性することができる。

【0112】

また、バインダを用いる場合は、バインダの主骨格が上記の光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものが好ましく、例えばオ

ルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0113】

このようにオルガノポリシロキサンをバインダとして用いた場合は、上記光触媒処理層は、光触媒とバインダであるオルガノポリシロキサンとを必要に応じて他の添加剤とともに溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基板上に塗布することにより形成することができる。使用する溶剤としては、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布はスピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。バインダとして紫外線硬化型の成分を含有している場合、紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒処理層を形成することかできる。

【0114】

また、バインダとして無定形シリカ前駆体を用いることができる。この無定形シリカ前駆体は、一般式 SiX_4 で表され、X はハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基等であるケイ素化合物、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量 3000 以下のポリシロキサンが好ましい。

【0115】

具体的には、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ *n*-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。また、この場合には、無定形シリカの前駆体と光触媒の粒子とを非水性溶媒中に均一に分散させ、基板上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒処理層を形成できる。シラノールの脱水縮重合を 100℃ 以上で行えば、シラノールの重合度が増し、膜表面の強度を向上できる。また、これらの結着剤は、単独あるいは 2 種以上を混合して用いることができる。

【0116】

バインダを用いた場合の光触媒処理層中の光触媒の含有量は、5～60 重量%、好ましくは 20～40 重量% の範囲で設定することができる。また、光触媒処理層の厚みは、0.05～10 μm の範囲内が好ましい。

【0117】

また、光触媒処理層には上記の光触媒、バインダの他に、界面活性剤を含有させることができる。具体的には、日光ケミカルズ（株）製 NIKKOL BL、BC、BO、BB の各シリーズ等の炭化水素系、デュポン社製 ZONYL FS N、FSO、旭硝子（株）製 サーフロン S-141、145、大日本インキ化学工業（株）製 メガファック F-141、144、ネオス（株）製 フタージェント F-200、F251、ダイキン工業（株）製 ユニダイン DS-401、402、スリーエム（株）製 フロラード FC-170、176 等のフッ素系あるいはシリコン系の非イオン界面活性剤を挙げることかでき、また、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

【0118】

さらに、光触媒処理層には上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアルキルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリルニトリル、エピクロロヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソプレン等のオリゴマー、ポリマー等を含有させることができる。

【0119】

② 基板

本発明においては、光触媒処理層基板は、少なくとも基板とこの基板上に形成された光触媒処理層とを有するものである。

【0120】

この際、用いられる基板を構成する材料は、後述するエネルギーの照射方向や、得られる EL 素子の光の取り出し方向により透明性が適宜選択される。

【0121】

すなわち、例えば図 1（F）に示す EL 素子が、上方から光を取り出す EL 素子であり、かつ図 1（F）に示す EL 素子の下側が不透明である場合には、エネ

ルギー照射方向は必然的に光触媒処理層基板側からとなり、図1 (C) に示すように、フォトマスク9を光触媒処理層基板8側に配置して、エネルギー照射をする必要がある。また、後述するように光触媒処理層基板に遮光部を予め所定のパターンで形成しておき、この遮光部を用いてパターンを形成する場合においても、光触媒処理層基板側からエネルギーを照射する必要がある。このような場合、基板は透明性を有するものであることが必要となる。

【0122】

一方、図1 (F) に示すEL素子が、下方から光を取り出す方式である場合等において、図1 (F) に示すEL素子の下側が透明である場合には、基材2側にフォトマスクを配置してエネルギーを照射することが可能であることから、このような場合、基板には透明性が要求されない。

【0123】

また本発明に用いられる基板は、可撓性を有するもの、例えば樹脂製フィルム等であってもよいし、可撓性を有さないもの、例えばガラス基板等であってもよい。

【0124】

このように、本発明における光触媒処理層基板に用いられる基板は特にその材料を限定されるものではないが、本発明においては、この光触媒処理層基板は、繰り返し用いられるものであることから、所定の強度を有し、かつその表面が光触媒処理層との密着性が良好である材料が好適に用いられる。

【0125】

具体的には、ガラス、セラミック、金属、プラスチック等を挙げることができる。

【0126】

なお、基板表面と光触媒処理層との密着性を向上させるために、基板上にアンカー層を形成するようにしてもよい。このようなアンカー層としては、例えば、シラン系、チタン系のカップリング剤等を挙げることができる。

【0127】

③ 遮光部

本発明に用いられる光触媒処理層基板には、パターン状に形成された遮光部が形成されたものを用いても良い。このように遮光部を有する光触媒処理層基板を用いることにより、エネルギー照射に際して、フォトマスクを用いたり、レーザー光による描画照射を行う必要がない。したがって、光触媒処理層基板とフォトマスクとの位置合わせが不要であることから、簡便な工程とすることが可能であり、また描画照射に必要な高価な装置も不必要であることから、コスト的に有利となるという利点を有する。

【0128】

このような遮光部を有する光触媒処理層基板は、遮光部の形成位置により、下記の二つの実施態様とすることができる。

【0129】

一つが、例えば図4に示すように、基板6上に遮光部15を形成し、この遮光部15上に光触媒処理層7を形成して、光触媒処理層基板8とする実施態様である。もう一つは、例えば図5に示すように、基板6上に光触媒処理層7を形成し、その上に遮光部15を形成して光触媒処理層基板8とする実施態様である。

【0130】

いずれの実施態様においても、フォトマスクを用いる場合と比較すると、遮光部が、上記光触媒処理層と正孔注入層とが間隙をもって位置する部分の近傍に配置されることになるので、基板内等におけるエネルギーの散乱の影響を少なくすることができることから、エネルギーのパターン照射を極めて正確に行うことが可能となる。

【0131】

さらに、上記光触媒処理層上に遮光部を形成する実施態様においては、光触媒処理層と正孔注入層とを所定の間隙において配置する際に、この遮光部の膜厚をこの間隙の幅と一致させておくことにより、上記遮光部を上記間隙を一定のものとするためのスペーサとしても用いることができるという利点を有する。

【0132】

すなわち、所定の間隙において上記光触媒処理層と正孔注入層とを接触させた状態で配置する際に、上記遮光部と正孔注入層とを密着させた状態で配置するこ

とにより、上記所定の間隙を正確とすることが可能となり、そしてこの状態で光触媒処理層基板からエネルギーを照射することにより、正孔注入層をパターン状に精度良く形成することが可能となるのである。

【0133】

このような遮光部の形成方法は、特に限定されるものではなく、遮光部の形成面の特性や、必要とするエネルギーに対する遮蔽性等に応じて適宜選択されて用いられる。

【0134】

例えば、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み1000～2000 Å程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターンニングすることにより形成されてもよい。このパターンニングの方法としては、スパッタ等の通常のパターンニング方法を用いることができる。

【0135】

また、樹脂バインダ中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層をパターン状に形成する方法であってもよい。用いられる樹脂バインダとしては、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ゼラチン、カゼイン、セルロース等の樹脂を1種または2種以上混合したものや、感光性樹脂、さらにはO/Wエマルジョン型の樹脂組成物、例えば、反応性シリコーンをエマルジョン化したもの等を用いることができる。このような樹脂製遮光部の厚みとしては、0.5～10 μmの範囲内で設定することができる。このよう樹脂製遮光部のパターンニングの方法は、フォトリソ法、印刷法等一般的に用いられている方法を用いることができる。

【0136】

なお、上記説明においては、遮光部の形成位置として、基板と光触媒処理層との間、および光触媒処理層表面の二つの場合について説明したが、その他、基板の光触媒処理層が形成されていない側の表面に遮光部を形成する態様も採ることが可能である。この態様においては、例えばフォトマスクをこの表面に着脱可能な程度に密着させる場合等が考えられ、パターン形成体を小ロットで変更するよ

うな場合に好適に用いることができる。

【0137】

④ プライマー層

本発明において、上述したように基板上に遮光部をパターン状に形成して、その上に光触媒処理層を形成して光触媒処理層基板とする場合においては、上記遮光部と光触媒処理層との間にプライマー層を形成することが好ましい。

【0138】

このプライマー層の作用・機能は必ずしも明確なものではないが、遮光部と光触媒処理層との間にプライマー層を形成することにより、プライマー層は光触媒の作用による正孔注入層の分解除去を阻害する要因となる遮光部および遮光部間に存在する開口部からの不純物、特に、遮光部をパターンニングする際に生じる残渣や、金属、金属イオン等の不純物の拡散を防止する機能を示すものと考えられる。したがって、プライマー層を形成することにより、高感度で分解除去の処理が進行し、その結果、高解像度のパターンを得ることが可能となるのである。

【0139】

なお、本発明においてプライマー層は、遮光部のみならず遮光部間に形成された開口部に存在する不純物が光触媒の作用に影響することを防止するものである。プライマー層は開口部を含めた遮光部全面にわたって形成されていることが好ましい。

【0140】

図6はこのようなプライマー層を形成した光触媒処理層基板の一例を示すものである。遮光部15が形成された基板6の遮光部15が形成されている側の表面にプライマー層16が形成されており、このプライマー層16の表面に光触媒処理層7が形成されている。

【0141】

上記基板上に遮光部がパターン状に形成された構成は、一般的なフォトリソの構成である。したがって、このプライマー層は、光触媒処理層がプライマー層を介してフォトリソ上に形成されたものであるといえる。

【0142】

本発明におけるプライマー層は、光触媒処理層とフォトマスクとが物理的に接触しないように配置された構造であれば特に限定されるものではない。すなわち、フォトマスクの遮光部と光触媒処理層とが接触しないようにプライマー層が形成されていればよいのである。

【0143】

このプライマー層を構成する材料としては、特に限定されるものではないが、光触媒の作用により分解されにくい無機材料が好ましい。具体的には無定形シリカを挙げることができる。このような無定形シリカを用いる場合には、この無定形シリカの前駆体は、一般式 SiX_4 で示され、Xはハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基等であるケイ素化合物であり、それらの加水分解物であるシラノール、または平均分子量3000以下のポリシロキサンが好ましい。

【0144】

また、プライマー層の膜厚は、 $0.001\mu m$ から $1\mu m$ の範囲内であることが好ましく、特に $0.001\mu m$ から $0.1\mu m$ の範囲内であることが好ましい。

【0145】

(2) 光触媒処理層および正孔注入層の配置

本発明においては、上記光触媒処理層基板の光触媒処理層と正孔注入層とを $200\mu m$ 以下の間隙をおいて配置した後、所定方向からエネルギーを照射することにより、正孔注入層を分解除去しパターン状に形成する。なお、 $200\mu m$ 以下の間隙とは、光触媒処理層および正孔注入層が接触している状態も含むものとする。

【0146】

このように光触媒処理層と正孔注入層表面を所定の間隔で離して配置することにより、酸素と水および光触媒作用により生じた活性酸素種が脱着しやすくなる。すなわち、上記範囲より間隔を離して配置した場合は、生じた活性酸素種が正孔注入層に届き難くなり、分解除去速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくないのである。逆に、光触媒処理層および正孔注入層との間隔を狭くし

すぎると、酸素と水および光触媒作用により生じた活性酸素種の脱着がしにくくなり、結果的に分解除去速度を遅くしてしまう可能性があることから好ましくない。

【0147】

本発明において上記間隙は、パターン精度が極めて良好であり、光触媒の感度も高く、従って分解除去の効率が良好である点を考慮すると特に $0.2\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲内、好ましくは $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲内とすることが好ましい。

【0148】

一方、例えば $300\text{mm} \times 300\text{mm}$ といった大面積の EL 素子を製造する場合には、上述したような微細な間隙を光触媒処理層基板と正孔注入層との間に設けることは極めて困難である。したがって、比較的大面積の EL 素子を製造する場合は、上記間隙は、 $10 \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内、特に $50 \sim 75\mu\text{m}$ の範囲内とすることが好ましい。間隙をこのような範囲内とすることにより、パターンがぼやける等のパターン精度の低下の問題や、光触媒の感度が悪化して分解除去の効率が悪化する等の問題が生じることないからである。

【0149】

このように比較的大面積の EL 素子をエネルギー照射する際には、エネルギー照射装置内の光触媒処理層基板と正孔注入層との位置決め装置における間隙の設定を、 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の範囲内、特に $25\mu\text{m} \sim 75\mu\text{m}$ の範囲内に設定することが好ましい。設定値をこのような範囲内とすることにより、パターン精度の大幅な低下や光触媒の感度の大幅な悪化を招くことなく、かつ光触媒処理層基板と正孔注入層とが接触することなく配置することが可能となるからである。

【0150】

本発明においては、このような間隙をおいた配置状態は、少なくともエネルギー照射の間だけ維持されればよい。

【0151】

このような極めて狭い間隙を均一に形成して光触媒処理層と正孔注入層とを配置する方法としては、例えばスペーサを用いる方法を挙げることができる。そして、このようにスペーサを用いることにより、均一な間隙を形成することができ

ると共に、このスペーサが接触する部分は、光触媒の作用が正孔注入層表面に及ばないことから、このスペーサを上述したパターンと同様のパターンを有するものとするにより、正孔注入層上に所定のパターンを形成することが可能となる。

【0152】

本発明においては、このようなスペーサを一つの部材として形成してもよいが、工程の簡略化等のため、上記「光触媒処理層基板」の欄で説明したように、光触媒処理層基板の光触媒処理層表面に形成することが好ましい。なお、上記「光触媒処理層基板」の項目においては、遮光部として説明したが、本発明においては、このようなスペーサは正孔注入層表面に光触媒の作用が及ばないように表面を保護する作用を有すればよいものであることから、特に照射されるエネルギーを遮蔽する機能を有さない材料で形成されたものであってもよい。

【0153】

(3) エネルギー照射

次にエネルギー照射について説明する。上述したような接触状態を維持した状態で、光触媒処理層および正孔注入層が面している部分へのエネルギー照射が行われる。

【0154】

通常このようなエネルギー照射に用いる光の波長は、400 nm以下の範囲、好ましくは380 nm以下の範囲から設定される。これは、上述したように光触媒処理層に用いられる好ましい光触媒が二酸化チタンであり、この二酸化チタンにより光触媒作用を活性化させるエネルギーとして、上述した波長の光が好ましいからである。

【0155】

このようなエネルギー照射に用いることができる光源としては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、その他種々の光源を挙げることができる。

【0156】

上述したような光源を用い、フォトマスクを介したパターン照射により行う方

法その他、エキシマ、YAG等のレーザを用いてパターン状に描画照射する方法を用いることも可能である。

【0157】

また、エネルギー照射に際してのエネルギーの照射量は、正孔注入層表面が光触媒処理層中の光触媒の作用により正孔注入層の分解除去が行われるのに必要な照射量とする。

【0158】

この際、光触媒処理層を加熱しながらエネルギー照射することにより、感度を上昇させることが可能となり、効率的に分解除去することができる点で好ましい。具体的には30℃～80℃の範囲内で加熱することが好ましい。

【0159】

本発明におけるエネルギー照射方向は、光触媒処理層基板に遮光部が形成されているか否か等のパターンの形成方法や、光触媒処理層基板もしくはEL素子の光の取り出し方向等により決定される。

【0160】

すなわち、光触媒処理層基板に遮光部が形成されている場合は、光触媒処理層基板側からエネルギー照射が行なわれる必要があり、かつこの場合は光触媒処理層基板に用いる基板が透明である必要がある。なお、この場合、光触媒処理層上に遮光部が形成され、かつこの光触媒処理層側の遮光部を上述したようなスペーサとしての機能を有するように用いた場合においては、エネルギー照射方向は光触媒処理層基板側からでもEL素子側からであってもよい。

【0161】

また、光触媒処理層がパターン状に形成されている場合におけるエネルギー照射方向は、上述したように、光触媒処理層と正孔注入層とが接触する部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されてもよい。

【0162】

同様に、上述したスペーサを用いる場合も、接触する部分にエネルギーが照射されるのであればいかなる方向から照射されてもよい。

【0163】

フォトマスクを用いる場合は、フォトマスクが配置された側からエネルギーが照射される。この場合は、フォトマスクが配置された側が透明である必要がある。

【0164】

上述したようなエネルギー照射が終了すると、光触媒処理層基板が正孔注入層と面している位置から離され、例えば、これにより図1（D）に示すようにパターン状に形成された正孔注入層5を得ることができる。

【0165】

本発明においては、正孔注入層を用いて発光層のパターニングを行うが、本工程において、この正孔注入層は、エネルギーが照射された領域が、光触媒の作用により分解除去され、正孔注入層の有無によるパターンに形成される。

【0166】

このようにエネルギー照射が行われた後、光触媒処理層基板が取り外されることにより正孔注入層の有無によるパターン、すなわち正孔注入層が残存する領域および分解除去された領域のパターンに形成された正孔注入層を得ることができる。

【0167】

D. 発光層形成工程

次に、発光層形成工程について説明する。本発明における発光層形成工程は、上述したように正孔注入層と、正孔注入層が分解除去され露出している面、例えば、図1（D）に示すように、撥液性凸部4および絶縁層3との濡れ性の差を利用してパターン状に発光層を形成する工程である。

【0168】

また、本工程において発光層を形成する方法としては、正孔注入層と正孔注入層が分解除去され露出している面との濡れ性の差を利用してパターン状に形成することが可能な方法であれば特に限定されない。具体的には、スピンコーティング法、キャストリング法、ディッピング法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、スプレーコート法等の発光層を形成する材料を塗工液として全面に塗布する方法や、ディスペンサーやインクジェットを用

いる吐出法等が挙げられる。その中でも吐出法であることが好ましく、特にインクジェット法であることが好ましい。正孔注入層と、正孔注入層が分解除去され露出している面との濡れ性の違いによるパターンを利用して高精細なパターンを形成することができるからである。

【0169】

このような塗布法により発光層を形成する場合に用いる塗工液を発光層形成用塗工液とすると、フルカラーのEL素子を製造する場合には、複数種類の発光層形成用塗工液が用いられる。以下、この発光層形成用塗工液を構成する各材料について説明する。

【0170】

(1) 発光材料

本発明に用いられる発光材料としては、蛍光を発する材料を含み発光するものであれば特に限定されず、発光機能と正孔輸送機能や電子輸送機能をかねていることができる。

【0171】

このような発光材料としては、色素系材料、金属錯体系材料、および高分子系材料を挙げることができる。

【0172】

① 色素系材料

色素系材料としては、シクロペンダミン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等を挙げることができる。

【0173】

② 金属錯体系材料

金属錯体系材料としては、アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメ

チル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体等、中心金属に、Al、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体等を挙げることができる。

【0174】

③ 高分子系材料

高分子系の材料としては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体等、ポリフルオレン誘導体、ポリビニルカルバゾール誘導体、上記色素体、金属錯体系発光材料を高分子化したもの等を挙げることができる。

【0175】

本発明においては、発光層形成用塗工液を正孔注入層および正孔注入層が分解除去され露出している面との濡れ性の差を利用して発光層を精度よく形成することができるという利点を活かすという観点から、発光材料として上記高分子系材料を用いたものがより好ましい。

【0176】

(2) 溶媒

上述した発光材料を溶解もしくは分散させ、発光層形成用塗工液とする溶媒としては、上述した発光材料を溶解もしくは分散し、かつ所定の粘度および固形分濃度とすることができる溶媒であれば特に限定されるものではない。

【0177】

具体的には、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン等を挙げることができる。

【0178】

(3) 添加剤

本発明に用いられる発光層形成用塗工液には、上述したような発光材料および溶媒に加えて種々の添加剤を添加することが可能である。例えば、発光層中の発光効率の向上、発光波長を変化させる等の目的でドーピング材料が添加される場

合がある。このドーピング材料としては例えば、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィレン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン等を挙げることができる。また、インクジェット法により発光層を形成する場合には、吐出性を向上させる目的で、界面活性剤等を添加する場合もある。

【0179】

E. 第2電極層形成工程

本発明においては、上述した発光層形成工程の後、さらに、パターン状に形成された発光層上に第2電極層を設けることにより、EL素子を製造することができる。

【0180】

このような本工程において、例えば、図1(F)に示すEL素子の上方から光を取り出す場合には、上述した透明電極の材料を用いて第2電極層を形成することができる。逆に、図1(F)に示すEL素子において、下方から光を取り出す場合には、特に、第2電極層に透明性は要求されなく、金属からなる第2電極層とすることも可能である。

【0181】

その他にも、発光層等の有機EL層を酸素および水蒸気の影響から保護するバリア層や、素子内への光の閉じこもりを防止する低屈折率層を第2電極層上に設けてもよい。

【0182】

II. EL素子

次いで、本発明のEL素子について説明する。

【0183】

本発明のEL素子は、発光層のパターニングに正孔注入層を利用して作製されたEL素子である。

【0184】

このような本発明のEL素子は、基材と、基材表面にパターン状に形成された

第1電極層と、前記第1電極層上に形成され、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層と、前記正孔注入層上に形成された発光層と、前記発光層上に形成された第2電極層とを少なくとも有することを特徴とするものである。

【0185】

本発明においては、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を用いたものであるので、光触媒を介してエネルギーを照射することにより、容易に正孔注入層をパターンニングすることが可能となる。したがって、従来使用することが困難であった交互吸着膜等も正孔注入層として用いることが可能となり、発光効率の良好なEL素子とすることができる。

【0186】

このような本発明のEL素子について図面を用いて説明する。

【0187】

図2は、本発明のEL素子の一例を図示したものである。まず、基板2上に第1電極層1がパターン状に形成されている。この第1電極層1間には、第1電極層1の端部を被覆するように、絶縁層3が設けられている。また、この絶縁層3上には、撥液性凸部4が形成されており、撥液性凸部4の幅は、第1電極層1間の幅よりも狭くなるように形成されている。さらに、第1電極層1上には、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去される特性を有する正孔注入層5がパターン状に設けられている。当該正孔注入層5は、撥液性凸部4よりも濡れ性が良好であるため、正孔注入層5をパターン状に形成することにより濡れ性の違いによるパターンが形成されていることとなる。そして、この濡れ性の違いを利用して、発光層13が正孔注入層5上に形成されている。さらに、発光層13上には第2電極層14が形成されている。

【0188】

このような本発明のEL素子は、例えば、上述したEL素子の製造方法により製造することが可能である。

【0189】

また、このようなEL素子を構成する各々の部材については、上述したEL素

子の製造方法において記載したものと同様であるのでここでの説明は省略する。

【0190】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0191】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明をさらに説明する。

【0192】

(絶縁層の作成)

ガラス基板上に透明基板としてITOが形成された基板に、絶縁層としてポジ型感光性材料であるポリイミド(PW1001東レ社製)をスピンコーティング法により第1電極層の端部を被覆するように成膜し、膜厚を $1.3\mu\text{m}$ とした。さらに、フォトリソグラフィ法により第1電極層が形成されている部分が開口部となるようにパターニングした。その後、 250°C 、30分間熱処理を行い、ITO開口部が幅 $100\mu\text{m}$ 、第1電極層間の幅 $26\mu\text{m}$ の基板を作製した。

【0193】

(パターニング補助層の作製)

ポジ型感光性材料であるポリイミド(PW1001東レ社製)中に撥水性材料としてモディパーF200(日本油脂社製)を5wt%添加し、基板全面にスピンコーティング法により膜厚 $2.5\mu\text{m}$ 成膜した。次に、ITO電極間の中央に幅 $20\mu\text{m}$ のポリイミド膜が残るように露光・現像を行い、 250°C 、30分間熱処理を行った。

【0194】

(基板表面処理(シランカップリング))

基板表面のシランカップリング処理として、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(Shinetu silicone社製)5vol%トルエン溶液に 100°C 、2時間浸漬しトルエンにて洗浄を行った。次に、5vol%の CH_3I 、5vol%の $(\text{CH}_3\text{C}$

H2) 3Nを含むN, N-ジメチルホルムアミド溶液中に室温で2時間浸漬し、アルキル鎖末端をアミノ基からPH非依存性のトリメチルアンモニウム基 ($-N(CH_3)_3^+$) へと置換した。その後、メタノール、超純水、IPAにて順次洗浄を行い、100℃にて乾燥を行った。

【0195】

(正孔注入層形成 (交互吸着工程))

高分子陰イオン電解質水溶液としては、PEDOT/PSS (バイエル社製) を使用した。高分子陰イオン電解質水溶液としては、PHを塩酸により3に調整した $1 \times 10^{-3}M$ ポリアリルアミン塩酸塩をそれぞれ使用した。

【0196】

高分子陽イオン電解質水溶液に10分間、超純水でのリンス、高分子陰イオン電解質水溶液中へ10分間浸漬し、超純水でのリンスを1工程とし、基板表面を乾燥させることなく5回繰り返した。

【0197】

(正孔注入層除去工程)

パターニング補助層部分だけを露光するように開口部が形成されたフォトマスク上に酸化チタン膜を全面に形成した。このフォトマスクを用いて、パターニング補助層部分だけに紫外線露光を行い、正孔注入層を除去した。

【0198】

(加熱処理工程)

正孔注入層除去後、前記基板を大気中で150℃、1時間加熱処理を行った。

【0199】

(発光層塗布工程)

ピエゾ素子に電圧を印加することによりインクを吐出するインクジェット装置により、ポリパラフェニレンビニレン誘導体 (MEH-PPV) メシチレン溶液により塗布を行った。

【0200】

(第2電極層形成)

真空蒸着装置によりCaを1000Å、保護電極としてAlを2000Å成膜

した。

【0201】

[比較例1]

正孔注入層除去工程以外は、実施例1と同様の手順によりEL素子を作製した。

【0202】

[評価]

I T O電極側を正極、金属電極側を負極に接続し、ソースメーターにより直流電流を印加した。

【0203】

実施例1においては、印加電圧が7 V前後において波長580 nmの発光が基板全面に均一に観察された。また、顕微鏡観察により発光部を観察したところ、幅85 μ mのラインが均一に発光していることを確認した。

【0204】

比較例1においては、印加電圧が12 V前後において波長580の発光が観察されたが、基板内で未発光エリアが多数観察された。顕微鏡観察により発光部を観察したところ、幅85 μ mのラインから発光層が隣の画素にまで到達している箇所が多数観察された。

【0205】

【発明の効果】

本発明によれば、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を全面に形成した後、光触媒処理層を介してエネルギーを照射することにより、パターニングするものであり、かつ上記正孔注入層表面の方が、この正孔注入層が除去されて露出した面と比較して濡れ性が良好であることから、上記正孔注入層上のみ例えばインクジェット法等により発光層形成用塗工液を塗布することが可能となり、比較的容易に正孔注入層およびその上に形成される発光層のパターニングが可能となるといった効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の E L 素子の製造方法の一例を示す工程図である。

【図 2】

本発明の E L 素子の一例を示す概略断面図である。

【図 3】

本発明における光触媒処理層基板の一例を示す概略断面図である。

【図 4】

本発明における光触媒処理層基板の他の例を示す概略断面図である。

【図 5】

本発明における光触媒処理層基板の他の例を示す概略断面図である。

【図 6】

本発明における光触媒処理層基板の他の例を示す概略断面図である。

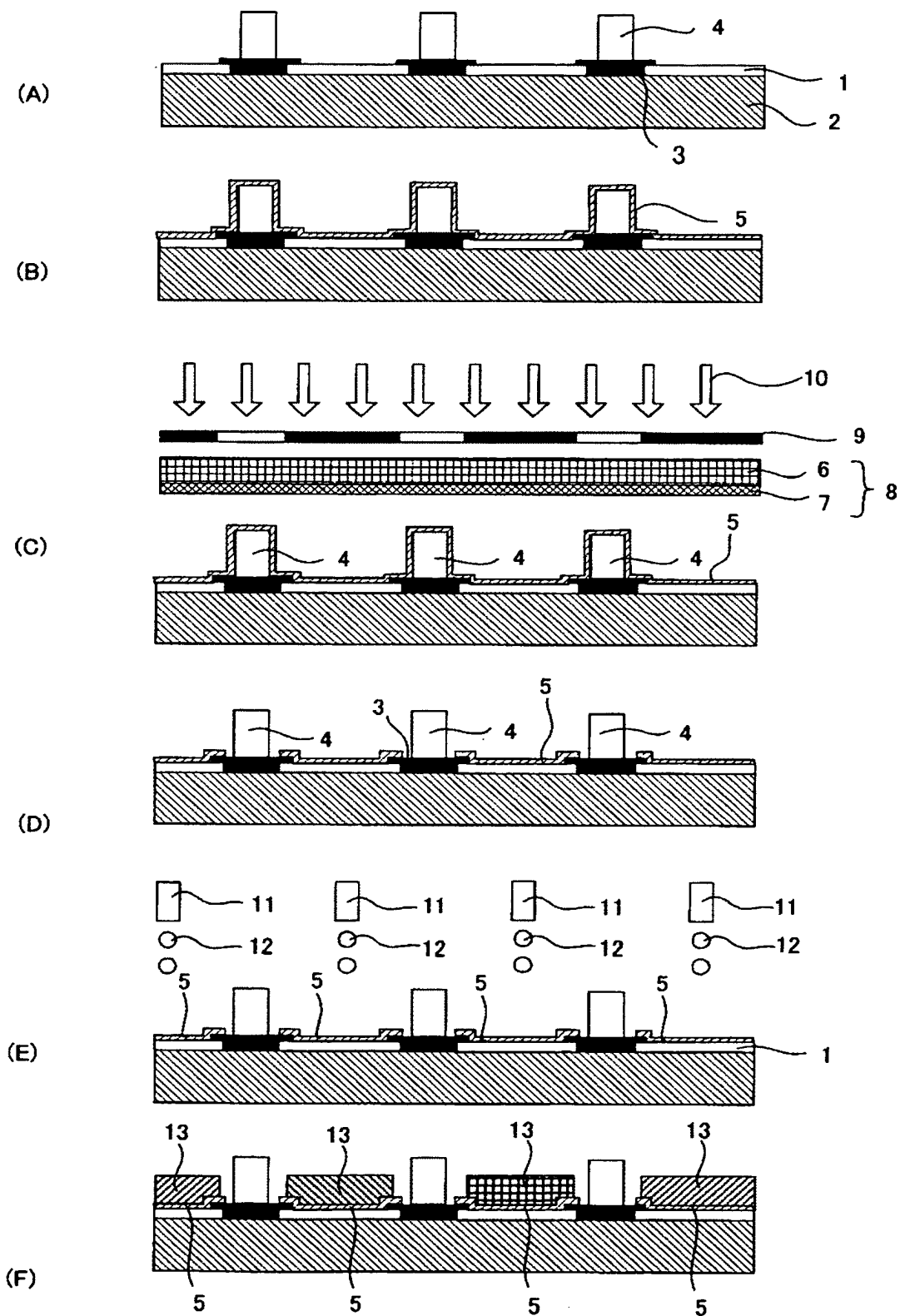
【符号の説明】

- 1 … 第 1 電極層
- 2 … 基材
- 3 … 絶縁層
- 4 … 撥液性凸部
- 5 … 正孔注入層
- 6 … 基板
- 7 … 光触媒処理層
- 8 … 光触媒処理層基板
- 9 … フォトマスク
- 1 0 … 紫外線
- 1 1 … インクジェット
- 1 2 … 発光層形成用塗工液
- 1 3 … 発光層

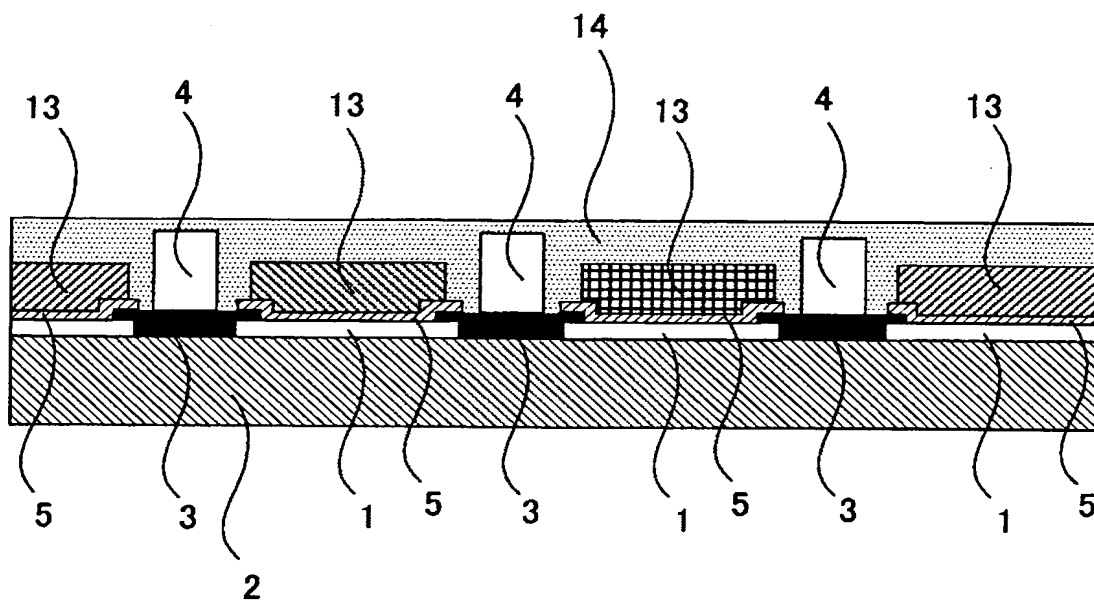
【書類名】

図面

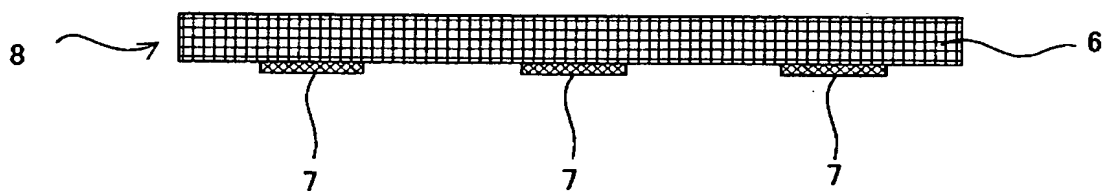
【図 1】



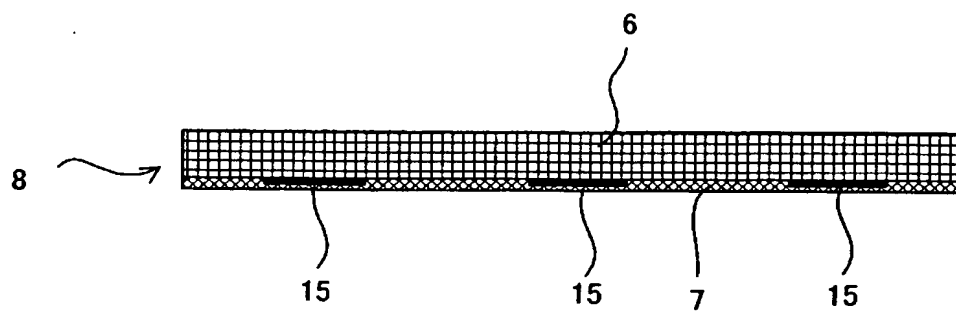
【図 2】



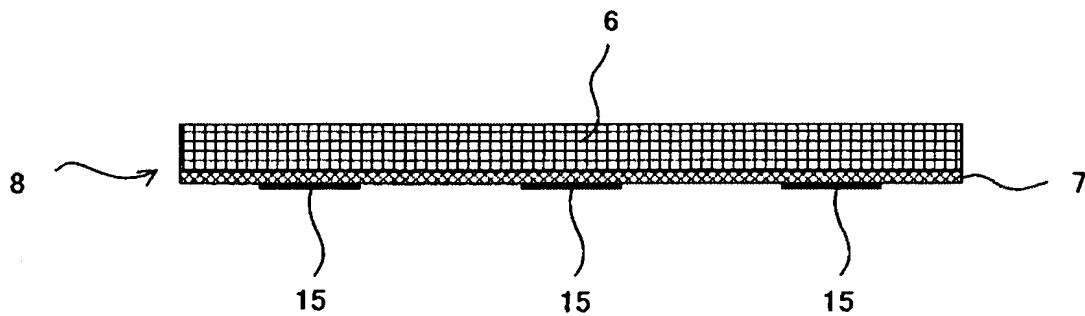
【図 3】



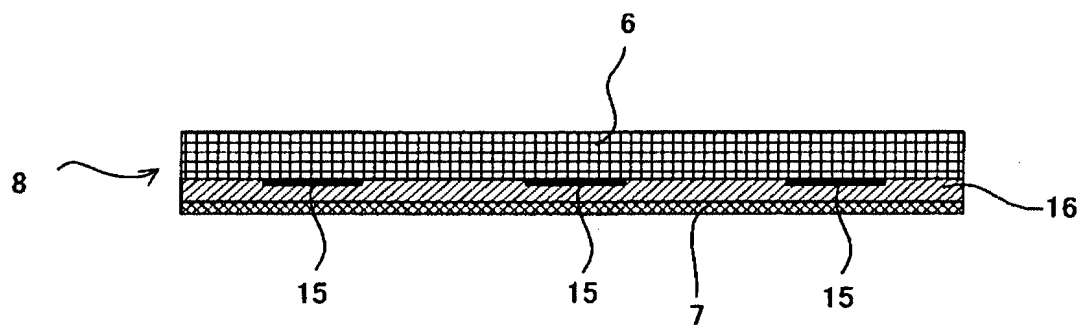
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 本発明は、正孔注入層のパターニングが困難であり、基板上の全面に形成する必要がある正孔注入層を用いる必要がある場合でも、効率的にEL素子を製造することができるEL素子の製造方法の提供を主目的とするものである。

【解決手段】 上記目的を達成するために、本発明は、表面にパターン状に形成された第1電極層を有する基材の第1電極層が形成された側の表面に、エネルギー照射に伴う光触媒の作用により分解除去され得る正孔注入層を形成する正孔注入層形成工程と、基板上に少なくとも光触媒を含有する光触媒処理層が形成されている光触媒処理層基板を用い、上記正孔注入層が形成された基材および上記光触媒処理層基板を、上記光触媒処理層および上記正孔注入層が向かい合うように、かつ、 $200\mu\text{m}$ 以下の間隙をおいて配置した後、所定の方角からエネルギーを照射することにより、上記正孔注入層が形成された基材における上記第1電極層間の上記正孔注入層をパターン状に分解除去する分解除去工程と、上記基材上に残存するパターン状の正孔注入層上に、発光層を形成する発光層形成工程と、上記発光層上に第2電極層を形成する第2電極層形成工程とを少なくとも有し、上記正孔注入層表面の液体に対する接触角が、上記分解除去工程により正孔注入層が除去されて露出した面の液体に対する接触角より小さいことを特徴とするEL素子の製造方法を提供する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 2 7 2 1 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社